

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIYAZAKI, Teruo
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
Japan



Date of mailing (day/month/year) 03 February 2004 (03.02.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BRC03P214A	
International application No. PCT/JP2003/013710	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	International filing date (day/month/year) 27 October 2003 (27.10.2003) Priority date (day/month/year) 28 October 2002 (28.10.2002)

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
28 Octo 2002 (28.10.2002)	2002-312492	JP	04 Dece 2003 (04.12.2003)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Eliott PERETTI (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 9906

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037411 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/44 (KAWATO, Seichi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 竹田 明男 (TAKEDA, Akio) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 二宮 航 (NINOMIYA, Wataru) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013710
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 27 日 (27.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-312492
2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河藤 誠一
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR α, β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID PRODUCTION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING α, β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: α, β -不飽和カルボン酸製造用触媒及びその製造方法、並びに、 α, β -不飽和カルボン酸の製造方法

(57) Abstract: A catalyst for α, β -unsaturated carboxylic acid production which comprises activated carbon having a specific surface area of 100 to 1,300 m^2/g and a noble metal deposited thereon. The catalyst enables an α, β -unsaturated carboxylic acid to be produced in high yield from an olefin or α, β -unsaturated aldehyde. This catalyst can be produced by a process for producing a catalyst for α, β -unsaturated carboxylic acid production, the process comprising selecting an activated carbon having a specific surface area of 100 to 1,300 m^2/g and depositing the noble metal on the activated carbon.

(57) 要約: 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α, β -不飽和カルボン酸製造用触媒は、オレフィンまたは α, β -不飽和アルデヒドから α, β -不飽和カルボン酸を高収率で製造可能な触媒となる。この触媒は、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に前記貴金属を担持させる α, β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法により製造できる。

WO 2004/037411 A1

明 細 書

α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒及びその製造方法、並びに、
 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

本発明は、オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒、その触媒の製造方法、および α , β -不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を得るための触媒については、従来から盛んに研究されている。例えば、特開2001-172222号公報には金を担体に担持させた触媒、特開昭60-155148号公報、特開昭60-139341号公報、及び、特開昭56-59722号公報にはパラジウムを担体に担持させた触媒が提案されている。これらの文献には、貴金属を担持させる担体の一例として活性炭が挙げられているが、活性炭の表面積に関する記載は一切ない。

<先行文献リスト>

特開2001-172222号公報

特開昭60-155148号公報

特開昭60-139341号公報

特開昭56-59722号公報

発明の開示

本願発明者が上述した文献の実施例に記載された方法に準じて製造した貴金属担持触媒を用いてプロピレンからアクリル酸を製造したところ、上述した文献に記載されている副生成物（アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、酢酸、二酸化炭素）以外に多様なポリマーやオリゴマーが多く副生することを見出した。上述した文献ではこれらポリマーやオリゴマーを捕捉しておらず、これらを含

めた実際のアクリル酸の収率はその実施例に記載された値より低くなることが判明した。そのため、 α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法の収率は未だ十分ではなく、より高収率で α 、 β －不飽和カルボン酸を製造できる触媒が望まれている。

したがって本発明の目的は、オレフィンまたは α 、 β －不飽和アルデヒドから α 、 β －不飽和カルボン酸を高収率で製造するための触媒及びその触媒の製造方法、並びに、 α 、 β －不飽和カルボン酸を高収率で製造する方法を提供することにある。

本発明は、オレフィンまたは α 、 β －不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β －不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒である。

また、本発明は、前記の α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に前記貴金属を担持させる α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法である。

さらに、本発明は、前記の α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒の存在下で、オレフィンまたは α 、 β －不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β －不飽和カルボン酸とする反応を行う α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法である。

本発明の α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒は、オレフィンまたは α 、 β －不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β －不飽和カルボン酸を高収率で製造できる。本発明の触媒は、プロピレン若しくはアクロレインからアクリル酸、または、イソブチレン若しくはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

また、本発明の α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法によれば、オレフィンまたは α 、 β －不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β －不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒を得ることができる。

さらに、本発明の α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法によれば、 α 、 β －不

飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒は、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する（以下、単に液相酸化とも言う。）ための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒である。このような本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒によれば、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に生成する副生成物が少なく、 α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造することが可能となる。

上記の活性炭の比表面積とは、貴金属を担持させる前の状態でBET多点法によって測定したものである。この比表面積は、例えば、島津製作所製トライスター3000（商品名）等の自動表面積測定装置で測定できる。

本発明に用いられる活性炭の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。また、本発明に用いられる活性炭の比表面積は $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。比表面積が $1300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと触媒の活性が低下する傾向にあり、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと副生成物の生成量が増加する傾向にあるため、いずれの場合も α 、 β -不飽和カルボン酸の収率が低くなる。

本発明に用いられる活性炭は、上記の比表面積の条件を満たすものであれば、その原料、形状、賦活の有無及び賦活方法には特に限定されない。活性炭の原料としては、例えば、木材、ヤシ殻、石炭、合成樹脂等が挙げられる。活性炭の形状としては、例えば、粉末状、破碎状、粒状、タブレット状、繊維状等が挙げられる。賦活されている活性炭の賦活方法としては、例えば、水蒸気賦活、二酸化炭素賦活、塩化亜鉛賦活、リン酸塩賦活、アルカリ賦活等が挙げられる。

なお、活性炭の比表面積の調節方法としては、例えば、活性炭を賦活する際の賦活温度および／または賦活時間を調節する方法等が挙げられる。一般に、賦活温度が高くなるほど活性炭の比表面積は大きくなる傾向があり、賦活時間が長く

なるほど活性炭の比表面積は大きくなる傾向がある。

上記の活性炭に担持される貴金属は、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀及びオスミウムからなる群より選ばれる1種以上であり、なかでもパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及び金からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、パラジウムが特に好ましい。

上記の貴金属の担持率は、担持前の活性炭に対して通常0.1～40質量%である。担持前の活性炭に対する貴金属の担持率は、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、4質量%以上が特に好ましい。また、担持前の活性炭に対する貴金属の担持率は、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

このような本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒は、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒として好適であり、中でも、プロピレン若しくはアクロレインからアクリル酸を製造するための触媒、または、イソブチレン若しくはメタクロレインからメタクリル酸を製造するための触媒として特に好適である。

上記のような本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法は特に限定されず、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に前記貴金属を担持させる方法を採用することができる。比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に前記貴金属を担持させることが好ましい。

より具体的には、活性炭の存在下で、担持させる貴金属に対応した貴金属化合物を還元剤で還元することで製造することができる。例えば、活性炭を分散させた貴金属化合物の溶液に還元剤を加えることで、貴金属を還元して活性炭に担持させる液相還元法、貴金属化合物の溶液を活性炭に含浸させたものを乾燥することで貴金属化合物を活性炭に担持させ、その後還元雰囲気中で担持させた貴金属を還元する気相還元法等により製造することができる。なかでも、液相還元法が好ましい。以下、液相還元法による触媒の製造方法について説明する。

貴金属化合物は特に限定されないが、例えば、貴金属の、塩化物、酸化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、テトラアンミン錯体またはアセチルアセトナト錯体等が

好ましく、貴金属の、塩化物、酸化物、酢酸塩、硝酸塩または硫酸塩がより好ましく、貴金属の、塩化物、酢酸塩または硝酸塩が特に好ましい。

貴金属化合物を溶解する溶媒としては、水、アルコール類、ケトン類、有機酸類、炭化水素類、またはこれらの群から選ばれる2種以上の混合溶媒を用いることができる。溶媒は、貴金属化合物や還元剤の溶解性または担体の分散性等によって適宜選択される。

活性炭と貴金属化合物とを所望の順序または同時に溶媒に加えて、活性炭が分散した貴金属化合物溶液を調製する。貴金属化合物の濃度は、通常0.1質量%以上であり、好ましくは0.2質量%以上であり、特に好ましくは0.5質量%以上である。また、上記貴金属化合物の濃度の上限は、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下、特に好ましくは7質量%以下である。また、溶液中に分散させる活性炭の量は、最終的に得られる触媒における、担持前の活性炭に対する貴金属の担持率が所望の値になるように適宜設定する。次いで、この分散液に還元剤を加えて貴金属化合物中の貴金属を還元し、還元した貴金属が担持された活性炭を得ることができる。

用いる還元剤は特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、蟻酸、蟻酸の塩、エチレン、プロピレンおよびイソブチレン等が挙げられる。

還元時の系の温度および還元時間は、還元方法、用いる貴金属化合物、溶媒および還元剤等により異なるので一概に言えないが、液相還元法の場合、通常、還元温度は0～100℃、還元時間は0.5～24時間である。

還元後、分散液から貴金属が担持された活性炭（以下、触媒と言う。）を分離する。この方法は特に限定されないが、例えば、ろ過、遠心分離等の方法を用いることができる。分離された触媒は適宜乾燥される。乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

なお、還元後に触媒と分離された溶液に含まれる貴金属元素の濃度は10mg/1以下にすることが好ましい。この量は還元前の貴金属化合物濃度や還元条件等により調節できる。溶液中の貴金属元素の有無はヒドラジン等の還元剤を添加することにより簡便に確認でき、また、溶液中の貴金属元素の量はICP等の元

素分析で定量することができる。

以上のようにして、本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒を製造することができる。

触媒は、液相酸化に供する前に、活性化処理されていてもよい。活性化処理の方法は特に限定されず、例えば、水素気流中の還元雰囲気下で加熱する方法が一般的である。

次に、本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒を用いて、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する方法について説明する。

液相酸化の原料のオレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられる。また、原料の α 、 β -不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド(β -メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド(β -フェニルアクロレイン)等が挙げられる。

液相酸化で製造される α 、 β -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有する α 、 β -不飽和カルボン酸であり、原料が α 、 β -不飽和アルデヒドの場合、 α 、 β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した α 、 β -不飽和カルボン酸である。

本発明の触媒は、プロピレン若しくはアクロレインからアクリル酸、または、イソブチレン若しくはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

原料のオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および／または低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

反応に用いる分子状酸素源には、空気が経済的であり好ましいが、純酸素または純酸素と空気の混合ガスを用いることもでき、必要であれば、空気または純酸素を窒素、二酸化炭素、水蒸気等で希釈した混合ガスを用いることもできる。

液相酸化に用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、水；ターシャリーブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*i*s

o-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸等の有機酸類；酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル類；ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素類、またはこれらの群から選ばれる2種以上の混合溶媒を用いることができる。なかでも、アルコール類、ケトン類、有機酸類および有機酸エステル類からなる群から選ばれる1種または2種以上の溶媒と水との混合溶媒が好ましい。この水を含む混合溶媒中の水の量は特に限定されないが、混合溶媒の質量に対して、下限は2質量%以上が好ましく、5質量%以上より好ましい。また、上記水の量の上限は70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。溶媒は均一であることが望ましいが、不均一な状態で用いても差し支えない。

液相酸化反応は連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、生産性を考慮すると連続式が好ましい。

原料であるオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの使用量は、溶媒100質量部に対して、通常0.1質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上である。また、上記原料の使用量の上限は、通常20質量部以下であり、好ましくは10質量部以下である。

分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒド1モルに対して、通常0.1モル以上であり、好ましくは0.3モル以上であり、より好ましくは0.5モル以上である。また、分子状酸素使用量の上限は、通常20モル以下であり、好ましくは15モル以下であり、より好ましくは10モル以下である。

通常、触媒は反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応器内に存在する溶液100質量部に対して、反応器内に存在する触媒として通常0.1質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上であり、特に好ましくは1質量部以上である。また、触媒の使用量の上限は、通常30質量部以下であり、好ましくは20質量部以下であり、特に好ましくは15質量部以下である。

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択される。反応温度の下限は、通常30℃以上であり、好ましくは50℃以上であり、上限は、通常200℃以下であり、好ましくは150℃以下である。また、反応

圧力の下限は、通常大気圧（0 MPa）（ゲージ圧）以上であり、好ましくは0.5 MPa（ゲージ圧）以上であり、上限は、通常10 MPa（ゲージ圧）以下であり、好ましくは5 MPa（ゲージ圧）以下である。

実施例

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は「質量部」を意味する。

（原料および生成物の分析）

原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの反応率、生成する α 、 β -不飽和アルデヒドの選択率、生成するポリマー・オリゴマーの選択率、生成する α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率および収率は以下のように定義される。

オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの反応率（％）

$$= (B/A) \times 100$$

α 、 β -不飽和アルデヒドの選択率（％） = $(C/B) \times 100$

α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率（％） = $(D/B) \times 100$

ポリマー・オリゴマーの選択率（％） = $(E/B) \times 100$

α 、 β -不飽和カルボン酸の収率（％） = $(D/A) \times 100$

ここで、Aは供給したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した α 、 β -不飽和カルボン酸のモル数、Eは生成したポリマーおよびオリゴマーの総質量（単位：g）を供給したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドの分子量で除して算出したオレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒド換算のポリマーおよびオリゴマーのモル数である。ここで、 α 、 β -不飽和アルデヒド酸化反応の場合には、 $C/B = 0$ である。

<実施例 1>

（触媒製造）

各種の活性炭の中から、石炭原料から製造された比表面積 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末を担体を選択した。

オートクレーブに酢酸 500 部と酢酸パラジウム 2.5 部を入れ、 80°C で加熱溶解した後、上記の活性炭 24.0 部を入れ、オートクレーブを開放した状態で 80°C において 1 時間攪拌を行った。オートクレーブを密閉し、液相部を攪拌しながらオートクレーブ内の気相部を窒素で置換した。オートクレーブにプロピレンを内圧 0.6 MPa (ゲージ圧) まで導入し、 80°C で 1 時間攪拌を行った。

その後、攪拌を止め、反応器内の圧力を開放した後、反応液を取り出した。窒素気流下で反応液から沈殿をろ別した。この際、ろ液に少量のヒドラジン 1 水和物を添加し、パラジウムの析出がないことを確認した。

得られた沈殿を窒素気流下 100°C において 1 晩乾燥し、パラジウム金属が担持された触媒を得た。この触媒のパラジウム金属の担持率は 5 質量%であった。

(反応評価)

攪拌装置を備えたオートクレーブ (以下、反応器という。) に、反応溶媒として 75 質量%酢酸水溶液 70 部を入れ、上記の触媒 5.5 部とメタクロレイン 2.5 部を添加して反応器を密閉した。次いで、攪拌を開始し 90°C まで昇温した。反応器に窒素を内圧 1.0 MPa (ゲージ圧) まで導入した後、空気を内圧 3.5 MPa (ゲージ圧) まで導入した。この状態で 20 分間メタクロレインの酸化反応を行った。

反応終了後、氷浴で反応器内を 20°C まで冷却した。反応器のガス出口にガス捕集袋を取り付け、ガス出口を開栓して出てくるガスを回収しながら反応器内の圧力を開放した。反応器から触媒入りの反応液を取り出し、遠心分離により触媒を分離して、反応液だけを回収した。

この結果、メタクロレイン反応率 85.7%、メタクリル酸選択率 76.6%、ポリマー・オリゴマー選択率 13.6%、およびメタクリル酸収率は 65.6%であった。

<実施例 2>

担体を石炭原料から製造された比表面積 $590 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた

以外は実施例 1 と同様にして、触媒を製造し、反応評価を行なった。

この結果、メタクロレイン反応率 93.2%、メタクリル酸選択率 74.9%、ポリマー・オリゴマー選択率 14.9%、およびメタクリル酸収率は 69.8%であった。

<実施例 3>

担体をヤシ殻原料から製造された比表面積 $850 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒を製造し、反応評価を行なった。

この結果、メタクロレイン反応率 94.9%、メタクリル酸選択率 71.9%、ポリマー・オリゴマー選択率 16.3%、およびメタクリル酸収率は 68.2%であった。

<実施例 4>

担体をヤシ殻原料から製造された比表面積 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒を製造し、反応評価を行なった。

この結果、メタクロレイン反応率 62.0%、メタクリル酸選択率 55.6%、ポリマー・オリゴマー選択率 26.3%、およびメタクリル酸収率は 34.5%であった。

<比較例 1>

担体を石炭原料から製造された比表面積 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒を製造し、反応評価を行なった。

この結果、メタクロレイン反応率 39.6%、メタクリル酸選択率 16.6%、ポリマー・オリゴマー選択率 67.5%、およびメタクリル酸収率は 6.6%であった。

<比較例 2>

担体をヤシ殻原料から製造された比表面積 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭粉末に代えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒を製造し、反応評価を行なった。

この結果、メタクロレイン反応率 15.1%、メタクリル酸選択率 52.5%、ポリマー・オリゴマー選択率 36.7%、およびメタクリル酸収率は 7.9%であった。

<実施例 5>

反応器に、反応溶媒として75質量%ターシャリーブタノール水溶液120部を入れ、実施例1で製造した触媒10.0部を添加して反応器を密閉した。次いで、反応器に液化イソブチレン6.6部を導入し、攪拌を開始し90℃まで昇温した。反応器に空気を内圧3.5MPa（ゲージ圧）まで導入した。この状態で40分間イソブチレンの酸化反応を行った。

反応終了後、氷浴で反応器内を20℃まで冷却した。反応器のガス出口にガス捕集袋を取り付け、ガス出口を開栓して出てくるガスを回収しながら反応器内の圧力を開放した。反応器から触媒入りの反応液を取り出し、遠心分離により触媒を分離して、反応液だけを回収した。

この結果、イソブチレン反応率36.2%、メタクロレイン選択率40.2%、メタクリル酸選択率11.1%、ポリマー・オリゴマー選択率35.2%、およびメタクリル酸収率は4.0%であった。

<比較例3>

触媒を比較例1で製造したものに代えた以外は、実施例4と同様にして反応評価を行なった。

この結果、イソブチレン反応率16.7%、メタクロレイン選択率50.6%、メタクリル酸選択率7.2%、ポリマー・オリゴマー選択率29.3%、およびメタクリル酸収率は1.2%であった。

以上の結果を表1、2にまとめて示す。

表1

	活性炭 の原料	活性炭の 比表面積 (m ² /g)	メタクロレイン 反応率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	メタクリル酸 収率 (%)
実施例1	石炭	700	85.7	76.6	13.6	65.6
実施例2	石炭	590	93.2	74.9	14.9	69.8
実施例3	ヤシ殻	850	94.9	71.9	16.3	68.2
実施例4	ヤシ殻	1200	62.0	55.6	26.3	34.5
比較例1	石炭	1400	39.6	16.6	67.5	6.6
比較例2	ヤシ殻	1600	15.1	52.5	36.7	7.9

表2

	活性炭 の原料	活性炭の 比表面積 (m ² /g)	イソブチレン 反応率 (%)	マクロレイン 選択率 (%)	マクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	マクリル酸 収率 (%)
実施例5	石炭	700	36.2	40.2	11.1	35.2	4.0
比較例3	石炭	1400	16.7	50.6	7.2	29.3	1.2

このように、本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒を用いることで、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造できることが判明した。

産業上の利用の可能性

本発明の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法によれば、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒を得ることができる。この触媒を用いることで、 α 、 β -不飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. オレフィンまたは α , β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α , β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭に貴金属が担持されてなる α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。
2. 前記貴金属が、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀及びオスミウムからなる群より選ばれる1種以上である請求項1記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。
3. 前記貴金属の担持率が、担持前の前記活性炭に対して0.1~40質量%である請求項1または2記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。
4. プロピレン若しくはアクロレインからアクリル酸を製造するための触媒、または、イソブチレン若しくはメタクロレインからメタクリル酸を製造するための触媒である請求項1~3いずれか記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。
5. 前記活性炭の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1~4いずれか記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒。
6. 請求項1~4いずれか記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該活性炭に前記貴金属を担持させる α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。
7. 請求項5記載の α , β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法であって、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の活性炭を選択し、該

活性炭に前記貴金属を担持させる α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

8. 前記活性炭の存在下で、前記活性炭に担持させる前記貴金属に対応した貴金属化合物を還元剤で還元する工程を有する請求項6または7記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

9. 前記活性炭を分散させた前記貴金属化合物の溶液に還元剤を加えることで、前記貴金属の還元して前記活性炭に担持させる請求項8記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

10. 前記貴金属化合物が、前記貴金属の、塩化物、酸化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、テトラアンミン錯体またはアセチルアセトナト錯体である請求項9記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

11. 前記溶液における前記貴金属化合物の濃度が0.1～20質量%である請求項9または10記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

12. 請求項1～5いずれか記載の α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒の存在下で、オレフィンまたは α 、 β -不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化して α 、 β -不飽和カルボン酸とする反応を行う α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-59722 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May, 1981 (23.05.81), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP 8-299803 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Full text & EP 696474 A2 & CN 1127245 A & US 5731255 A1 & SG 55250 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2004 (23.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl⁷ B01J 23/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl⁷ B01J 21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-59722 A (旭化成工業株式会社) 23. 05. 1981, 全文 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 8-299803 A (ダイセル化学工業株式会社) 19. 11. 1996, 全文 & EP 696474 A2 & CN 1127245 A & US 5731255 A1 & SG 55250 A	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一

4G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 6787